

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 846 716 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.06.1998 Patentblatt 1998/24(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08G 77/24, C09D 183/08,  
D06M 15/657

(21) Anmeldenummer: 97117644.1

(22) Anmeldetag: 11.10.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 03.12.1996 DE 19649955

(71) Anmelder:

HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

• Standke, Burkhard, Dr.  
79540 Lörrach (DE)

• Edlmann, Roland

79664 Wehr (DE)

• Frings, Albert-Johannes, Dr.

79618 Rheinfelden (DE)

• Horn, Michael, Dr.

79618 Rheinfelden (DE)

• Jenkner, Peter, Dr.

79618 Rheinfelden (DE)

• Laven, Ralf, Dr.

79739 Schwörstadt (DE)

• Mack, Helmut, Dr.

79618 Rheinfelden (DE)

• Monkiewicz, Jaroslaw

79618 Rheinfelden (DE)

(54) **Fluoralkylfunktionelle Organopolysiloxane enthaltende Zusammensetzungen auf Wasser/Alkohol-Basis, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoralkyl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Wasser/Alkohol-Basis, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I



worin A einen Aminoalkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel II

wobei  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g=0$  falls  $f=0$  und  $g=1$  falls  $f>0$ ,  $0 \leq h \leq 6$  und  $0 \leq z \leq 1$  sind, und B einen Fluoralkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel IIIwobei  $\text{R}^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $\text{CH}_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $\text{R}^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeuten und  $0 \leq y \leq 1$  ist, und C einen Alkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel IV

und D ebenfalls einen Alkyl-Rest, jedoch abgeleitet aus der allgemeinen Formel V

wobei  $\text{R}^3$  in den vorangegangenen Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,  $\text{R}^2$  in den vorangegangenen Formeln jeweils gleich oder verschieden ist, R in den vorangegangenen Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeutet und R in den vorangegangenen Formeln jeweils gleich oder verschieden ist,

EP 0 846 716 A2

**EP 0 846 716 A2**

und HX eine Säure darstellen, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist, und  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$ ,  $e \geq 0$  und  $(a+b+c+d) \geq 2$  sind, enthalten.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Fluoralkyl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Wasser/Alkohol-Basis, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

5 Organosilane der allgemeinen Formel  $R'-Si(R'')_3$ , mit  $R'$  als fluoriertem organischen Rest und  $R''$  als Chlor- oder Methoxy- bzw. Ethoxy-Rest, finden vielfältige Anwendungen, z. B. zum Aufbringen hydrophob sowie oleophob wirkender Schichten auf Oberflächen.

Es ist bekannt, daß öl- und wasserabweisende Beschichtungen von Oberflächen, meist Glasoberflächen, mit Hilfe von Fluoralkylalkoxysilanen sowie Fluoralkylchorsilanen hergestellt werden. Die Beschichtungen können beispielsweise zur schmutzabweisenden Ausrüstung von Flachglas verwendet werden. Die beschriebenen Verfahren basieren auf Sol-Gel-Prozessen, wobei zusammen mit dem Fluoralkylsilan feinste anorganische Partikel erzeugt und eingesetzt werden. Die Applikation solcher Systeme ist technisch aufwendig und verwendet meist komplexe organische Lösemittelgemische und Zusatzstoffe (EP-OS 0 658 525, EP-OS 0 629 673).

Auch werden große Mengen organischer Lösemittel zur Erzeugung von öl- und wasserabweisenden Beschichtungen eingesetzt, so ist beispielsweise aus der US 5 424 130 ein Ethanol-Gehalt von 52 Gew.-% bekannt.

Bei den beschriebenen Verfahren wirken sich einerseits die komplizierten Applikationsverfahren und andererseits die Verwendung organischer Lösemittel negativ aus. Als Lösemittel werden bei einigen Verfahren sogar ökologisch sehr problematische Stoffe, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe, in erheblicher Konzentration eingesetzt (EP-OS 0 491 251, EP-OS 0 493 747).

20 Es bestand daher die Aufgabe, silanbasierende Systeme zu entwickeln, welche in einem wäßrigen System löslich sind und mit denen man in einem einfach auszuführenden Imprägnierverfahren eine gleichzeitig hydrophobe wie auch oleophobe Beschichtung auf Substraten erzeugen kann. Ein besonderes Anliegen der vorliegenden Erfindung war es, solche Systeme für eine vereinfachte Behandlung von Substraten, wie beispielsweise Glas - z. B. Glasfasern, Füllstoffe und Pigmente, Metalle, Kunststoff, Textilfasern - einschließlich Baumwolle, Holz, Papier, Mineralfasern sowie mineralische Baustoffe - z. B. Kalksandstein, Beton, Ziegel oder Keramik, bereitzustellen.

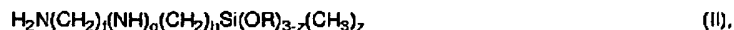
Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Cokondensate aus Aminoalkylalkoxysilanen und Fluoralkylalkoxysilanen unter Zusatz von Säuren wasserlösliche Substanzen bilden und solche Lösungen - nachfolgend auch kurz Zusammensetzungen genannt - sich in hervorragender Weise zur gleichzeitigen hydrophoben wie auch oleophoben Ausrüstung eingangs beschriebener Substrate eignen. Solche Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Wasser/Alkohol-Basis, welche Si-gebundene Fluoralkyl-Funktionen enthalten, sind dann als homogene, klare und über mehrere Wochen stabile Lösungen zugänglich, wenn man a Mole wasserlöslicher Aminosilane der allgemeinen Formel II und b Mole Fluoralkyl-funktioneller Organosilane der allgemeinen Formel III und gegebenenfalls c sowie d Mole nicht wasserlöslicher Organosilane der allgemeinen Formeln IV sowie V in einem molaren Verhältnis  $M = [a/(b+c+d)] \geq 0,1$  mit  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$  mischt, das Organosilangemisch mit Wasser oder einem Wasser/Säure-Gemisch und/oder einem Wasser-/Säure/Alkohol-Gemisch vermischt, wobei man die Säuremenge geeigneterweise so wählt, daß die Reaktionsmischung einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 8 aufweist. Geeigneterweise stellt man nach einer Reaktionszeit von 0,5 bis 24 Stunden, vorzugsweise 1 bis 12 Stunden, besonders vorzugsweise nach 2 bis 6 Stunden, die Wirkstoffkonzentration durch Zugabe von Alkohol oder Wasser oder einem Alkohol/Wasser-Gemisch ein. So hergestellte Organosilanpolykondensate besitzen nach chemischer Plausibilität die in Formel I (siehe unten) wiedergegebene Näherungsstruktur. Eine vollständige Strukturaufklärung mit gängigen Methoden der Polymeranalytik gelingt aufgrund der sehr hohen Reaktivität der organofunktionellen Siloxane nicht, so ist auch ein geringer Anteil an Hydroxygruppen an Stelle der Si-gebundenen Alkoxygruppen in Verbindungen gemäß Formel I nicht auszuschließen. Geeigneterweise beträgt der Gehalt an Fluoralkylgruppen-enthaltenden Organopolysiloxanen als Wirkstoff in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 0,005 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, wobei der Gehalt an freiem Alkohol - d. h. der Alkohol-Anteil, der in der Zusammensetzung als Medium enthalten ist - vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-%, besonders vorzugsweise mehr als 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, beträgt.

60 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Fluoralkyl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzung auf Wasser/Alkohol-Basis, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I



55 worin A einen Aminoalkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel II



# EP 0 846 716 A2

wobei  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g=0$  falls  $f=0$  und  $g=1$  falls  $f>0$ ,  $0 \leq h \leq 6$  und  $0 \leq z \leq 1$  sind,  
und B einen Fluoralkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel III



wobei  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $CH_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeuten und  $0 \leq y \leq 1$  ist,  
und C einen Alkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel IV



und D ebenfalls einen Alkyl-Rest, jedoch abgeleitet aus der allgemeinen Formel V

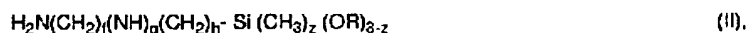


wobei  $R^3$  in den vorangegangenen Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,  $R^3$  in den vorangegangenen Formeln jeweils gleich oder verschieden ist, R in den vorangegangenen Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeutet und R in den vorangegangenen Formeln jeweils gleich oder verschieden ist,  
und HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist,  
wie z. B. Chlorid, Nitrat, Format oder Acetat,  
und  $0 \leq y \leq 1$ ,  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$ ,  $e \geq 0$  und  $(a+b+c+d) \geq 2$ , vorzugsweise  $(a+b+c+d) \geq 4$ , sind,  
enthält.

Geeigneterweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine einwertige anorganische und/oder organische Säure und/oder deren Folgeprodukte, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 1 und 8, besonders vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 1 und 6, ganz besonders vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 1 und 5, besitzt. Unter dem Begriff Folgeprodukte sollen an dieser Stelle Verbindungen wie Alkalihalogenide, insbesondere Natrium- oder Kaliumchlorid, Alkaliacetate, Alkaliformiate, Alkalinitrate, oder Verbindungen der Aminogruppierungen in den Organopolysiloxanen mit anorganischen oder organischen Säure-Resten, wie sie der allgemeinen Formel I zu entnehmen sind, verstanden werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Fluoralkyl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzung auf Wasser/Alkohol-Basis, die erhältlich ist durch

- Mischen wasserlöslicher Organosilane der allgemeinen Formel II



worin  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g=0$  falls  $f=0$  und  $g=1$  falls  $f>0$ ,  $0 \leq h \leq 6$ ,  $0 \leq z \leq 1$  und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder Aryl-Gruppe sind,  
mit Fluoralkyl-funktionellen Organosilanen der allgemeinen Formel III



worin  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $CH_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und  $0 \leq y \leq 1$  ist,  
und gegebenenfalls Organosilane der allgemeinen Formel IV



und/oder Organosilane der allgemeinen Formel V



worin  $R^3$  hier und in der vorangegangenen Formel eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,  $R^3$  hier und in der vorangegangenen Formel jeweils gleich oder verschieden ist, R hier

und in der vorangegangenen Formel eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeutet und R jeweils gleich oder verschieden ist,

- in dem molaren Verhältnis  $M = [a/(b+c+d)] \geq 0,1$  mit  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$ ,  
wobei a die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel II, b die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel III sowie gegebenenfalls c die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel IV sowie d gegebenenfalls die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel V sind,
- Versetzen des Gemisches mit Wasser oder einem Wasser/Säure-Gemisch und/oder einem Wasser/Säure/Alkohol-Gemisch und
- Einstellen des pH-Wertes der Reaktionsmischung auf einen Wert zwischen 1 und 8.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Fluoralkyl-funktionellen Organopolysiloxan-haltigen Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a Mol wasserlösliche Organosilane der allgemeinen Formel II,  
b Mol Organosilane der allgemeinen Formel III sowie gegebenenfalls  
c Mol Organosilane der allgemeinen Formeln IV und/oder gegebenenfalls  
d Mol Organosilane der allgemeinen Formel V
- in dem molaren Verhältnis  $0,1 \leq [a/(b+c+d)]$  mit  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$  mischt,
- das Organosilangemisch mit Wasser oder einem Wasser/Säure-Gemisch und/oder einem Wasser/Säure/Alkohol-Gemisch vermischt, wobei man die Säuremenge so wählt, daß die Reaktionsmischung einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 8 aufweist,
- und nach einer Reaktionszeit von 0,5 bis 24 Stunden die Wirkstoffkonzentration durch Zugabe von Alkohol oder Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch einstellt.

Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt aus:

Zunächst kann man die einzusetzenden Alkoxyasilane gemäß der allgemeinen Formeln II und III mischen, gegebenenfalls kann man zusätzlich auch Alkoxyasilane der allgemeinen Formeln IV und/oder V einsetzen. Anschließend kann man das Gemisch mit Wasser einer Cokondensation unterziehen, danach Säure oder ein Alkohol/Säure-Gemisch hinzugeben, wobei die Säuremenge geeigneterweise so gewählt wird, daß in der Reaktionsmischung ein pH-Wert zwischen 1 und 8 resultiert und die Alkoholmenge so gewählt wird, daß die Viskosität der resultierenden Reaktionsmischung einen Wert von 50 000 mPa · s nicht überschreitet. Das Überschreiten der Viskositätsgrenze führt im allgemeinen nicht zu Einschränkungen der prinzipiellen Wirksamkeit der beschriebenen Organopolysiloxanlösungen, kann jedoch verfahrenstechnische Probleme zur Folge haben. So hergestellte Produkte sind in der Regel wasserlösliche, in konzentrierter Form vorliegende, Fluoralkylgruppen-enthaltende Organopolysiloxanlösungen.

Alternativ kann man ein Cokondensat auch direkt durch Eintrag der Alkoxyasilanmischung in ein Wasser/Säure- oder ein Wasser/Alkohol/Säure-Gemisch und Umsetzung der Komponenten erhalten. Sollte es erforderlich sein, den pH-Wert nachträglich auf einen Wert zwischen 1 und 8 einzustellen, so ist eine einbasige Säure besonders geeignet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 1 und 8, besonders vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 1 und 6, ganz besonders vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 1 und 5, auf. Geeigneterweise enthalten diese eine einwertige anorganische und/oder organische Säure und/oder deren Folgeprodukte. Unter Folgeprodukten versteht man hier Verbindungen wie Alkalihalogenide, insbesondere Natrium- oder Kaliumchlorid, Alkaliacetate, Alkaliformiate, Alkalinitrate oder Verbindungen der Aminogruppierungen in den Organopolysiloxanen mit anorganischen oder organischen Säure-Resten, wie sie der allgemeinen Formel I zu entnehmen sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind im wesentlichen frei von bedenklichen organischen Lösemitteln, enthalten aber begrenzte Mengen an Alkoholen, insbesondere Methanol und/oder Ethanol.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann, wie nachfolgend im einzelnen beschrieben, durchgeführt werden.

Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren zunächst wasserlösliche Organosilane der allgemeinen Formel II mit nicht wasserlöslichen Organosilanen der allgemeinen Formeln III gegebenenfalls mit solchen der allgemeinen Formeln IV und/oder V gemischt. Insbesondere setzt man folgende Organosilane erfindungsgemäß ein:

- Für Organosilane der allgemeinen Formel II bevorzugt man Aminopropyltriethoxysilan oder Aminopropyltrimethoxysilan oder Aminopropylmethyldiethoxysilan oder Aminopropylmethyldimethoxysilan oder deren Gemische.
- 5 - Für Fluoralkyl-funktionelle Organosilane der allgemeinen Formel III bevorzugt man solche Verbindungen, die  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7$ -,  $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)$ -,  $\text{C}_6\text{F}_5$ - oder  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ - mit  $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  und  $n = 2$  bis 18 als Gruppe  $\text{R}^1$  enthalten, so wie sie beispielsweise aus der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit der Nr. 196 44 561.2 hervorgehen. Besonders bevorzugt sind Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-trimethoxysilan oder Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan oder entsprechende Gemische.
- 10 - Für Organosilane der allgemeinen Formel IV bevorzugt man Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Propylmethyldimethoxysilan oder Propylmethyldiethoxysilan oder deren Gemische.
- Für Organosilane der allgemeinen Formel V bevorzugt man Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan oder Isobutyltriethoxysilan, Oktyltrimethoxysilan oder Oktyltriethoxysilan oder deren Gemische.

15 Geeigneterweise genügt das molare Verhältnis der hier eingesetzten Organosilane der Beziehung  $0,1 \leq [a/(b+c+d)]$ , vorzugsweise  $0,5 \leq [a/(b+c+d)] \leq 6000$ , besonders vorzugsweise  $1 \leq [a/(b+c+d)] \leq 3$ .

Anschließend wird das Reaktionsgemisch einer Kokondensationsreaktion vorzugsweise mit 0,5 bis 30 Mole Wasser pro Mol Organosilan unterzogen. Besonders vorzugsweise verwendet man 0,5 bis 20 Mole Wasser; ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von 1 bis 5 Mole Wasser pro Mol der eingesetzten Silane.

20 Im Anschluß wird geeigneterweise mit Säure, einem Alkohol/Säure- oder einem Alkohol/Wasser/-Säure-Gemisch behandelt. Vorzugsweise verwendet man dabei Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol oder 2-Methoxyethanol als Alkohol.

Die Dosierung erfolgt bevorzugt portionsweise mit zeitlichen Unterbrechungen. Man kann den Vorgang der Dosierung aber auch kontinuierlich mit zeitlichen Unterbrechungen durchführen oder die diskontinuierliche und kontinuierliche Vorgehensweise der Dosierung miteinander in geeigneter Weise kombinieren.

Geeigneterweise wird der pH-Wert der Reaktionsmischung auf einen Wert zwischen 1 und 8, vorzugsweise auf einen Wert zwischen 1 und 6, besonders vorzugsweise auf einen Wert zwischen 1 und 5, eingestellt. Als Säurekomponente wird im allgemeinen eine anorganische oder organische Säure, vorzugsweise eine einbasige Säure, besonders vorzugsweise Salpetersäure oder Salzsäure oder Essigsäure oder Ameisensäure oder Gemische der vorgenannten Säuren, eingesetzt.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 80 °C und besonders vorzugsweise zwischen 20 und 60 °C, durchgeführt. Geeigneterweise erfolgt die Umsetzung unter Rühren.

35 Manchmal können während oder nach der Umsetzung Trübungen oder Ausfällungen auftreten. Um ein klares Produkt zu erhalten, wird geeigneterweise das erhaltene Produkt vor der Einstellung der gewünschten Konzentration sowie des pH-Wertes durch Sedimentation und/oder Filtration nachgereinigt. Die Filtration sowie die Entfernung des Sediments können beispielsweise über eine Drucknutsche, einen Separator, einen Dekanter oder ähnliche Apparate erfolgen.

40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Produkte sind stabile und in der Regel klare Lösungen. Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxan-haltigen Zusammensetzungen lassen sich mit Wasser und/oder Alkohol in jedem Verhältnis verdünnen und sind im wesentlichen frei von bedenklichen organischen Lösemitteln sowie Tensiden als Emulgatoren.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen erfolgt mit 45 deutlichen Vorteilen gegenüber eingangs beschriebenen Produkten. Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann man in einfacher und hervorragender Weise zugleich eine hydrophobierende, oleophobierende, schmutz- sowie farbabweisende Wirkung auf den unterschiedlichsten Substratoberflächen, insbesondere auf Glas - z. B. Flachglas, Glasfasern, Glasperlen, Füllstoffen und Pigmenten, Metallen, Kunststoffen, Lacken und Farben, Textilfasern - einschließlich Baumwolle, Holz, Papier, Mineralfasern sowie mineralischen Baustoffen - z. B. Kalksandstein, Beton, Ziegel oder Keramik, erzielen. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 50 auch als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler, insbesondere für Fluorpolymere, wie z. B. Teflon oder auf Fluorpolymeren basierenden Lacken, sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke Verwendung finden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fluoralkyl-funktionellen, Organopolysiloxan-haltigen Zusammensetzungen auf Wasser/Alkohol-Basis für die gleichzeitige Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen, von Metallen, von 55 Kunststoffen, von mineralischen Baustoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbab-

## EP 0 846 716 A2

weisenden Ausrüstung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

### 5 Beispiele

Reaktionsapparatur für alle nachfolgenden Beispiele einschließlich Vergleichsbeispiel:

10 Labormüßkesselreaktor mit 2 l Inhalt, temperierbar, Innentemperaturmessung, Flüssigkeitsdosiereinrichtung, Destillationsbrücke mit Kopftemperaturmessung, Produktkühler, Destillatvorlagebehälter; Labordruckmutsche (2 l Inhalt).

Die in den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 gewonnenen Produkte haben folgende Eigenschaften gemeinsam:

15 Das Produkt ist klar und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

Legende der Abkürzungen:

DYNASYLAN® 1203, AMEO, = 3-Aminopropyltriethoxysilan,  
20 VPS 8161 = Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-trimethoxysilan  
VPS 8261 = Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan

### Beispiel 1

25 Herstellung eines wasserlöslichen Cohydrolysates aus DYNASYLAN® 1203 und VPS 8161 im molaren Verhältnis 1:1

In der oben beschriebenen Apparatur mit einem 250 ml Rührreaktor werden 44,2 g DYNASYLAN 1203 und 93,4 g VPS 8161 vorgelegt. 14,4 g Wasser werden über die Dosiervorrichtung zugegeben. Die Temperatur steigt hierbei von 20 °C auf 30 °C. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 55 bis 60 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf ca. 30 °C abgekühlt und innerhalb von ca. 10 Minuten werden 11,9 g Ameisensäure (85 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Die Temperatur steigt dabei auf ca. 40 bis 50 °C an. Dieses Konzentrat ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

### Beispiel 2:

35 Herstellung eines wasserlöslichen Cohydrolysates aus DYNASYLAN® 1203 und VPS 8261 im molaren Verhältnis 1:1

In der oben beschriebenen Apparatur mit einem 250 ml Rührreaktor werden 44,2 g DYNASYLAN 1203 und 102 g VPS 8261 vorgelegt. 14,4 g Wasser werden über die Dosiervorrichtung zugegeben. Die Temperatur steigt hierbei von 20 °C auf 30 °C. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 55 °C bis 60 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf ca. 30 °C abgekühlt. Innerhalb von ca. 10 Minuten werden 11,9 g Ameisensäure (85 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Die Temperatur steigt hierbei auf ca. 40 bis 50 °C an. Dieses Konzentrat ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Das Produkt ist viskos. Durch Zugabe von Alkoholen (Methanol, Ethanol) kann die Viskosität deutlich gesenkt werden.

### Beispiel 3:

Behandlung von mineralischen Oberflächen mit dem Produkt aus Beispiel 1

50 Ziegel-, Kalksand- und Betonsteine wurden in Quader mit einer Kantenlänge von ca. 5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Steine bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Steine aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermoöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nicht mehr in die Oberfläche der Baustoffe ein. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von mineralischen Baustoffen.

**Beispiel 3a:**

Behandlung von mineralischen Oberflächen mit dem Produkt aus Beispiel 1

5 Ziegel-, Kalksand- und Betonsteine wurden in Quader mit einer Kantenlänge von ca. 5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 10 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Steine bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Steine aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodol -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nicht mehr in die  
10 Oberfläche der Baustoffe ein. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von mineralischen Baustoffen.

**Beispiel 3b:**

15 Behandlung von mineralischen Oberflächen mit dem Produkt aus Beispiel 1

Ziegel-, Kalksand- und Betonsteine wurden in Quader mit einer Kantenlänge von ca. 5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,01 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Steine bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Steine aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodol -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nicht mehr in die Oberfläche der Baustoffe ein. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen  
20 Hydro- und Oleophobierung von mineralischen Baustoffen.

**Beispiel 3c:**

30 Behandlung von mineralischen Oberflächen mit dem Produkt aus Beispiel 1

Ziegel-, Kalksand- und Betonsteine wurden in Quader mit einer Kantenlänge von ca. 5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,005 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Steine bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Steine aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodol -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nach einigen  
35 Minuten in die Oberfläche der Baustoffe ein. Ein Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist zwar noch vorhanden, jedoch nur von kurzer Dauer. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit eingeschränkt zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von mineralischen Baustoffen.

40 **Beispiel 3d: (Vergleichsbeispiel)**

Behandlung von mineralischen Oberflächen mit dem Produkt aus Beispiel 1

45 Ziegel-, Kalksand- und Betonsteine wurden in Quader mit einer Kantenlänge von ca. 5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,001 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Steine bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Steine aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodol -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) in die  
50 Oberfläche der Baustoffe ein. Ein Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten wird nicht mehr beobachtet. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten ebenfalls sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit nicht zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von mineralischen Baustoffen.

**Beispiel 4:**

55 Behandlung von Baumwolle mit dem Produkt aus Beispiel 1

Baumwolle wurde in Quadrate mit einer Kantenlänge von ca. 5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige,



erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Stoffstücke bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Stoffstücke aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nicht mehr in die Oberfläche der Stoffstücke ein. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von Baumwolle.

**Beispiel 5:**

Behandlung von Holz mit dem Produkt aus Beispiel 1

Eine ca. 0,5 cm starke Holzplatte wurde in Rechtecke mit einer Kantenlänge von ca. 3x5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Holzstücke bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Holzstücke aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nicht mehr in die Oberfläche der Holzstücke ein. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von Holz.

**Beispiel 6:**

Behandlung von Papier mit dem Produkt aus Beispiel 1

Papiertaschentücher wurden in Stücke mit einer Kantenlänge von ca. 5 cm geschnitten und ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Papierstücke bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Papierstücke aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nicht mehr in die Oberfläche der Papierstücke ein. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von Papier.

**Beispiel 7:**

Behandlung von Glas mit dem Produkt aus Beispiel 1

Glasscheiben mit einer Kantenlänge von ca. 10x20 cm wurden ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Abtropfen und Trocknung der Glasscheiben bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C perlt auf die Oberfläche der Glasscheiben aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) deutlich ab. Der Randwinkel für die genannten Flüssigkeiten ist > 90 °. Bei unbehandelten Proben ist der Randwinkel deutlich kleiner als 90 °. Das Produkt hinterläßt auf der Glasscheibe einen Film und eignet sich zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von Glas.

**Beispiel 8:**

Behandlung von Metalloberflächen mit dem Produkt aus Beispiel 1

Ca. 1 mm starke, sandgestrahlte Stahlplatten sowie Al-Folie mit einer Kantenlänge von ca. 10x20 cm wurden ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Abtropfen und Trocknung der Stahlstücke bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C perlt auf die Oberfläche der Stahlstücke aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermodöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) deutlich ab. Das Produkt erzeugt einen Film auf der Metalloberfläche. Die visuell beurteilten Randwinkel sind bei den behandelten Metallproben deutlich höher als bei nicht behandelten. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von Metalloberflächen. Lagerung beschichteter und unbeschichteter Stahlplatten in

wäßriger HCl-Lösung zeigt eine deutlich geringere Korrosion bei den mit wäßriger Fluoralkylsilanlösung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) beschichteten Stahlplatten.

#### 5 Beispiel 9:

##### Behandlung von Leder mit dem Produkt aus Beispiel 1

10 Saugfähiges Leder (Fensterleder) wurde ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Trocknung der Lederstücke bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 120 °C dringt auf die Oberfläche der Lederstücke aufgetragenes Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermoöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) nicht mehr in die Oberfläche der Lederstücke ein. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben dringen die genannten Flüssigkeiten sofort in die  
15 Oberfläche ein. Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von Leder.

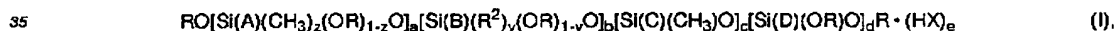
#### Beispiel 10:

##### Behandlung von Kunststoffoberflächen mit dem Produkt aus Beispiel 1

20 Ca. 1 mm starke MMA-Kunststoffplatten wurden ca. 5 Minuten in die wäßrige, erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 1 (in einer Weise mit Wasser verdünnt, daß eine 0,5 Gew.-% Lösung, bezogen auf das eingesetzte Fluoralkylalkoxysilan, resultiert) getaucht. Nach Abtropfen und Trocknung der Kunststoffplättchen bei Raumtemperatur oder im Trockenschrank bei ca. 90 °C perlt auf die Oberfläche der Kunststoffstücke aufgetragenes  
25 Wasser sowie auch Öl (Mineralöl, Thermoöl -Marlotherm S = Tritoluol- oder auch Siliconöl) deutlich ab. Der Abperleffekt für die genannten Flüssigkeiten ist sehr gut. Bei unbehandelten Proben ist der Randwinkel wesentlich geringer (visuelle Beurteilung). Das Produkt eignet sich damit zur gleichzeitigen Hydro- und Oleophobierung von Kunststoffoberflächen.

#### Patentansprüche

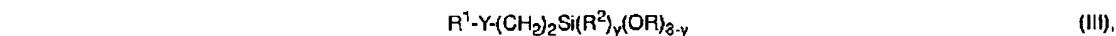
- 30 1. Fluoralkyl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzung auf Wasser/Alkohol-Basis, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I



worin A einen Aminoalkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel II



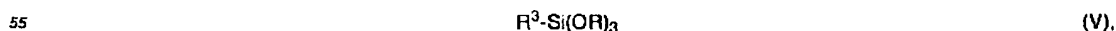
wobei  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g=0$  falls  $f=0$  und  $g=1$  falls  $f>0$ ,  $0 \leq h \leq 6$  und  $0 \leq z \leq 1$  sind, und B einen Fluoralkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel III



wobei  $\text{R}^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $\text{CH}_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $\text{R}^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeuten und  $0 \leq y \leq 1$  ist, und C einen Alkyl-Rest, abgeleitet aus der allgemeinen Formel IV



und D ebenfalls einen Alkyl-Rest, jedoch abgeleitet aus der allgemeinen Formel V



wobei  $\text{R}^3$  in den vorangegangenen Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,  $\text{R}^3$  in den vorangegangenen Formeln jeweils gleich oder verschieden ist.

# EP 0 848 716 A2

R in den vorangegangenen Formeln eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeutet und R in den vorangegangenen Formeln jeweils gleich oder verschieden ist, und HX eine Säure darstellen, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist, und  $0 \leq s \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$ ,  $e \geq 0$  und  $(a+b+c+d) \geq 2$  sind, enthält.

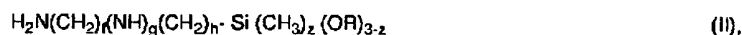
5

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen pH-Wert zwischen 1 und 8 besitzt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine einwertige anorganische und/oder organische Säure und/oder deren Folgeprodukte enthält.
4. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der freie Alkohol-Gehalt in der Zusammensetzung 3 bis 50 Gew.-% beträgt.
5. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung der Zusammensetzung eine hydrophobierende und oleophobierende Wirkung erzielt wird.
6. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Fluoralkyl-funktionellen Wirkstoffen in der Zusammensetzung 0,005 bis 85 Gew.-% beträgt.
7. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, erhältlich durch

15

- Mischen wasserlöslicher Organosilane der allgemeinen Formel II

30



worin  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g=0$  falls  $f=0$  und  $g=1$  falls  $f > 1$ ,  $0 \leq h \leq 6$ ,  $0 \leq z \leq 1$  und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder Aryl-Gruppe sind, mit Fluoralkyl-funktionellen Organosilanen der allgemeinen Formel III

35



worin  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $CH_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und  $0 \leq y \leq 1$  ist, und gegebenenfalls Organosilane der allgemeinen Formel IV

40



45

und/oder Organosilane der allgemeinen Formel V



50

worin  $R^3$  hier und in der vorangegangenen Formel eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,  $R^3$  hier und in der vorangegangenen Formel jeweils gleich oder verschieden ist, R hier und in der vorangegangenen Formel eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe bedeutet und R jeweils gleich oder verschieden ist,

55

- in dem molaren Verhältnis  $M = [a/(b+c+d)] \geq 0,1$  mit  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$ , wobei a die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel II, b die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel III sowie gegebenenfalls c die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel

IV sowie d gegebenenfalls die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel V sind,

- Versetzen des Gemisches mit Wasser oder einem Wasser/Säure-Gemisch und/oder einem Wasser/Säure/Alkohol-Gemisch und
  - Einstellen des pH-Wertes der Reaktionsmischung auf einen Wert zwischen 1 und 8.
8. Verfahren zur Herstellung einer Fluoralkyl-funktionellen Organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a Mol wasserlösliche Organosilane der allgemeinen Formel II,
  - b Mol Organosilane der allgemeinen Formel III sowie gegebenenfalls
  - c Mol Organosilane der allgemeinen Formeln IV und/oder gegebenenfalls
  - d Mol Organosilane der allgemeinen Formel V
  - in dem molaren Verhältnis  $0,1 \leq [a/(b+c+d)]$  mit  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d \geq 0$  mischt,
  - das Organosilangemisch mit Wasser oder einem Wasser/Säure-Gemisch und/oder einem Wasser/Säure/Alkohol-Gemisch vermischt, wobei man die Säuremenge so wählt, daß die Reaktionsmischung einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 8 aufweist,
  - und nach einer Reaktionszeit von 0,5 bis 24 Stunden, die Wirkstoffkonzentration durch Zugabe von Alkohol oder Wasser oder einem Alkohol/Wasser-Gemisch einstellt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die eingesetzten Organosilane mit 0,5 bis 30 Molen anteiligem Wasser pro Mol Organosilan kokondensiert.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine einbasige Säure einsetzt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 100 °C durchführt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Produkt durch Sedimentation und/oder Filtration nachreinigt.
13. Verwendung Fluoralkyl-funktioneller Organopolysiloxan-haltiger Zusammensetzungen auf Wasser/Alkohol-Basis nach den Ansprüchen 1 bis 12 für die gleichzeitige Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen, von Metallen, von Kunststoffen, von mineralischen Baustoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke.